

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 8 月 16 日 (16.08.2001)

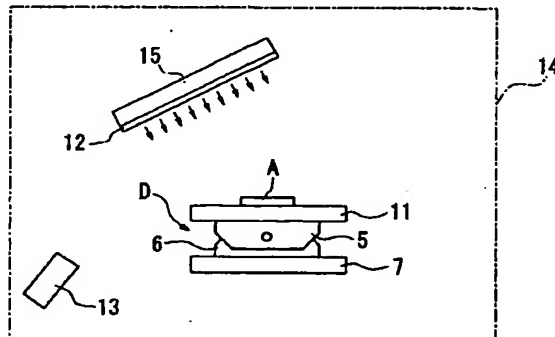
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/59173 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 14/46, 14/08 (IIJIMA, Yasuhiro) [JP/JP]. 木村真理子 (KIMURA, Mariko) [JP/JP]. 斎藤 隆 (SAITO, Takashi) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社 フジクラ内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/00911
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 9 日 (09.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-32467 2000 年 2 月 9 日 (09.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒135-8512 東京都江東区木場1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島康裕
- (74) 代理人: 弁理士 志賀正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR FABRICATING MgO POLYCRYSTALLINE THIN FILM

(54) 発明の名称: MgO の多結晶薄膜の製造方法



(57) Abstract: A MgO polycrystalline thin film is formed on a base (A) by an ion-beam sputtering method in which an ion beam is projected onto a target (12) to eject constitutional particles from the target (12), and ejected particles are deposited on the base (A) to form a thin film. It is preferable that the atmosphere is a low-pressure one of 3.0×10^{-2} Pa, and the temperature of the base is under 300°C .

[続葉有]

WO 01/59173 A1



(57) 要約:

イオンビームをターゲット12に照射して、このターゲット12から構成粒子を叩き出し、この構成粒子を基材A上に堆積させて薄膜を得るイオンビームスパッタ法を用いてMgOの多結晶薄膜を基材A上に成膜する。このとき、 3.0×10^{-4} Pa以下の減圧雰囲気において、基材の温度を300℃以下にして上記成膜を行うことが好ましい。

1
明細書

MgOの多結晶薄膜の製造方法

技術分野

本発明は、超電導導体の中間層や、プラズマディスプレイの絶縁層等に用いられる結晶配向性が良好で、表面アラサが低く、表面が平坦なMgOの多結晶薄膜の製造方法に関する。

背景技術

近年、多結晶体やアモルファスの基材上に、スパッタ装置により各種の配向膜を形成する技術が利用されている。例えば、酸化物超電導導体や、光学薄膜の分野、光磁気ディスク分野、配線基板の分野、高周波フィルタ、空洞共振器などの分野であるが、いずれの技術においても、基材上に膜質の安定した配向性の良好な多結晶薄膜を形成することが課題となっている。これは、これらの多結晶薄膜の結晶配向性が良好であるならば、その上に形成される超電導体薄膜、光学薄膜、磁性薄膜、配線用薄膜などの質が向上するためである。

このような基材上に形成される多結晶薄膜としては、MgOからなる多結晶薄膜が挙げられる。

従来、MgOの多結晶薄膜の製造方法としては、ターゲットの構成粒子を叩き出して基材上に堆積させるスパッタリング法が挙げられる。このスパッタリング法としては、対陰極グロー放電を利用した、2極スパッタリングや、マグネトロンスパッタリング法等が用いられている。

このようなスパッタリング法は、 10^{-4} Pa程度の真空雰囲気において、目的とする多結晶薄膜の構成成分からなるターゲットに、イオン等の加速された粒子を衝突させて、ターゲットの構成粒子を叩き出し、基材上に堆積させるものである。

また、グロー放電を利用して前記イオン等加速された粒子をターゲットに衝突させるものである。

しかしながら、これらのMgOの多結晶薄膜の製造方法にあつては、結晶配向

性の整っていない金属などの多結晶体²やアモルファス等の基材上に、(100)、(110)等の低指数面を垂直に配向させた多結晶薄膜、つまり結晶配向性の良好な多結晶薄膜を成膜するためには、通常、上記基材の温度を300~1000℃程度の高温に保たなければならなかった。

このような高温下でMgOの成膜を行った場合、基材上にMgOの粒子を堆積させるときに、MgO結晶粒の粗大化がおり、このために多結晶薄膜の表面アラサが悪化して(表面アラサが大きくなり)、その表面が凹凸状になってしまうという問題があった。このように多結晶薄膜の表面状態が悪いと、この結晶薄膜上に形成される薄膜の質が低下、つまり、結晶配向性に乱れを生じることとなり好ましくない。

また、これらの製造方法にあつては、その成膜時の容器内で、ターゲットから構成粒子を叩き出すイオンをグロー放電を利用して発生させるものであるので、真空容器内にはプラズマが発生し、基材もプラズマ下におかれることとなる。よって、発生したプラズマが基材表面をたたき、MgOの配向性に悪影響を与えることが推測される。

このような理由から、実際に多結晶体やアモルファスの基材上にMgOの多結晶薄膜を形成し、これを中間層としてこの上に薄膜を形成する場合、この薄膜の結晶配向性が良好とはならなかった。

例えば、金属テープ等の基材上に、中間層としてMgOの多結晶薄膜を上記スパッタリング法にて形成し、この中間層上に、レーザー蒸着法やスパッタ法で、酸化物超電導層を形成してなる酸化物超電導体を作製する場合においては、成膜された酸化物超電導層は、単結晶基材上に形成された酸化物超電導層よりも、低い臨界電流密度程度しか示さなかった。

これは、酸化物超電導層の結晶配向性が悪いことを示す。この酸化物超電導層は、成膜時に中間層の結晶に整合するように成長するものであるので、その結晶配向性は、中間層の状態、つまり、結晶配向性、表面状態により影響を受けるものである。よって、この場合、中間層つまりMgOの多結晶薄膜の結晶性が悪い、または/および表面に凹凸がある等の原因があると考えられる。

このように、従来の製造方法においては、多結晶体やアモルファスの基材上に

3
配向性および表面アラサの良好なMgOの多結晶薄膜を得ることは、困難であった。

発明の開示

本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、結晶配向性が良好で、表面アラサが少なく（表面アラサが小さく）、表面が平坦なMgOの多結晶薄膜の製造方法を得ることを目的とする。

本発明は前記課題を解決するために、イオンビームをターゲットに照射して、このターゲットから構成粒子を叩き出し、この構成粒子を基材上に堆積させて薄膜を得るイオンビームスパッタ法を用いてMgOの多結晶薄膜を成膜するMgOの多結晶薄膜の製造方法を提供する。

本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法は、イオンビームをターゲットに照射して、このターゲットから構成粒子を叩き出し、この構成粒子を基材上に堆積させて薄膜を得るイオンビームスパッタ法を用いてMgOの多結晶薄膜を成膜することにより、基材が高温になることはなく、また、プラズマにさらされることもないので、結晶配向性が良好で、表面アラサの良好（表面アラサが小さく）で、表面の平坦なMgOの多結晶薄膜を形成することができる。

上記構成の本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法においては、上記イオンビームスパッタ法における減圧雰囲気 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気下において上記成膜を行うことが、スパッタ率を向上させることができるとともに、基材上にMgOの結晶粒の整った多結晶薄膜を形成することができ、その表面アラサを軽減する（表面アラサを小さくする）ことができる点で好ましい。

また、 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気下において上記成膜を行うと、従来のスパッタ法（ 1.0×10^{-1} Pa）よりも、容器内（成膜室内）の真空度を高めることができ、MgOの結晶性、すなわち、（110）面を垂直に立たせることができるので、結晶配向性に優れたMgOの多結晶薄膜を形成することができる。

上記構成の本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法においては、上記イオンビームスパッタ法における上記基材の温度を300℃以下にして上記成膜を行うことがMgO多結晶薄膜の表面アラサが10nm程度以下となり、表面状態の良好な多結晶薄膜を形成することができる点で好ましい。

また、上記構成の本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法においては、上記イオンビームスパッタ法における上記基材の温度を0℃以上200℃以下にして上記成膜を行うことが、MgO多結晶薄膜の表面アラサが2nm～3nm程度となり、表面状態の良好な多結晶薄膜を形成することができる点で好ましい。

上記構成の本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法においては、上記イオンビームスパッタ法における上記イオンビームのエネルギーを1000eV～2000eVにして上記成膜を行うことが、蒸発したMg、O原子（ターゲットから飛び出したMg、O原子）に十分なエネルギーを与え、MgO膜表面のマイグレーションを増進し、表面状態を良好にできる点で好ましい。

また、上記構成の本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法においては、上記イオンビームスパッタ法における上記イオンビームのエネルギーを1200eV～1500eVにして上記成膜を行うことが、蒸発したMg、O原子（ターゲットから飛び出したMg、O原子）に十分なエネルギーを与え、MgO膜表面のマイグレーションを増進し、表面状態を良好にでき、かつ、ターゲット温度上昇による悪影響を回避できる点でさらに好ましい。

上述したように本発明のMgOの多結晶薄膜の製造方法では、上記イオンビームスパッタ法における減圧雰囲気 3.0×10^{-4} Pa以下または／および基材の温度を300℃以下で行えば、スパッタ率が向上して成膜特性が良好となり、さらに配向性の優れたMgOの多結晶薄膜を得ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のMgOの製造方法に用いられる装置の一例を示した構成図である。

図2は、本発明のMgOの製造方法に用いられるイオンビーム照射装置の一例を示した構成図である。

図3は、X線回析法を説明するための構成図である。

図4は、実施例におけるX線回析強さを示したグラフである。

図5は、実施例における積分強度を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。

図1は本発明のMgOの多結晶薄膜を製造方法に用いる装置の一例を示したものである。この例の装置は、スパッタ装置に、イオンビームアシスト用のイオン源を設けた構成となっている。

この装置は、基材Aを保持する基材ホルダ11と、この基材ホルダ11の斜め上方に所定間隔を持って対向配置された板状のターゲット12と、このターゲット12の下方においてターゲット12の下面に向けて配置されたスパッタビーム照射装置13を主体として構成されている。

また、図中符号15は、ターゲット12を保持したターゲットホルダーを示している。

また、この装置は、図示略の真空排気可能な真空チャンバ（成膜処理容器）14内に收容されていて、基材Aの周囲を真空雰囲気に保持できるようになっている。さらに、前記真空容器には、ガスポンプなどの雰囲気ガス供給源が接続されていて、真空容器の内部を真空などの低圧状態で、かつ、アルゴンガスあるいはその他の不活性ガス雰囲気または酸素を含む不活性ガス雰囲気にすることができるようになっている。

前記基材ホルダ11は内部に加熱ヒータ、あるいは冷却装置（図示せず）を備え、基材ホルダ11の上に配置された基材を所望の温度にできるようになっている。また、基材ホルダ11の底部には角度調節機構Dが敷設されている。この角度調節機構Dは基材ホルダ11の底部に接合された上部支持板5にピン結合された下部支持板6と、この下部支持板6を支持する台7を主体として構成されている。前記上部支持板5と下部支持板6とはピン結合を介して互いに回動自在に構成されており、基材ホルダ11の水平角度を調整できるようになっている。

前記基材Aは、例えば、板材、線材、テープ材などの種々の形状のもので、銀

、白金、銅、ステンレス鋼、ハステロイ⁶などの金属材料や合金、あるいは各種ガラスあるいはセラミックス等からなる、多結晶体またはアモルファスを用いることができる。

なお、基材Aとして、長尺の金属テープ（ハステロイ製あるいはステンレス製などのテープ）を用いる場合には、真空容器の内部に金属テープの送出装置と巻取り装置を設け、送出装置から連続的に基材ホルダ11に基材Aを送り出し、続いて巻取り装置で巻き取ることで、テープ状の基材上に多結晶薄膜を連続成膜することができるに構成することが好ましい。

前記ターゲット12は、目的とするMgOの多結晶薄膜を形成するためのものであり、MgOと同一組成あるいは近似組成のものを用いる。具体的には、MgOからなる焼結体、Mgの金属板などが用いられる。このターゲット13は、ピン等によりターゲット支持体15に回動自在に取り付けられており、傾斜角度を調整できるようになっていて、イオンビームの入射角度を調整できるようになっている。

前記スパッタビーム照射装置13は、ターゲット12に対してイオンを照射してターゲット12の構成粒子を叩き出すことができるものである。このスパッタビーム照射装置13は、容器の内部に蒸発源を収納し、蒸発源の近傍に引き出し電圧をかけるためのグリッドを備えて構成されている。そして、前記蒸発源から発生した原子または分子の一部をイオン化し、そのイオン化した粒子をグリッドで発生させた電界で制御してイオンビームとして照射する装置である。粒子をイオン化するには直流放電方式、高周波励起方式、フィラメント式、クラスタイオンビーム方式などの種々のものがある。フィラメント式はタングステン製のフィラメントに通電加熱して熱電子を発生させ、高真空中で蒸発粒子と衝突させてイオン化する方法である。また、クラスタイオンビーム方式は、原料を入れたるつぼの開口部に設けられたノズルから真空中に出てくる集合分子のクラスタを熱電子で衝撃してイオン化して放射するものである。

この例においては、図2に示すような構成の内部構造を有するスパッタビーム照射装置13を用いる。このスパッタビーム照射装置13は、筒状の容器16の内部に、グリッド17とフィラメント18とArガスなどの導入管19とを備え

て構成され、容器16の先端からイオンをビーム状に平行に照射できるものである。

スパッタビーム照射装置13によってターゲット12に照射されるイオンは、Arと酸素の混合イオン、あるいは、 He^+ 、 Ne^+ 、 Ar^+ 、 Xe^+ 、 Kr^+ などの希ガスイオン、またはそれらと酸素の混合イオンなどでもよい。

このような構成の製造装置を用いて基材A上にMgO多結晶薄膜を形成するには、まず上述のMgOあるいはMgからなるターゲット12を用いて、ターゲット支持体15に設置する。ついで、基材Aを収納している容器の内部を真空引きして減圧雰囲気とする。このときの真空状態としては、 3.0×10^{-4} Pa以下程度の減圧雰囲気が好ましい。この程度の真空雰囲気であれば、通常のスバッタリング法の真空度よりも高くすることができ、スパッタ率を向上させることができるとともに、基板A上にMgOの結晶粒の整った多結晶薄膜を形成することができ、その表面アラサを軽減することができる。

そして、スパッタビーム照射装置13を作動させる。

スパッタビーム照射装置13からターゲット12に、イオンビームを照射すれば、ターゲット12の構成粒子がイオンビームによって叩き出されて基材A上に飛来して堆積する。そして、所望の厚みの多結晶薄膜を成膜する。

そして、イオンソース39から照射されるこのイオンビーム照射量としては、イオンの種類にもよるが、およそイオンビームのエネルギーを、1000～2000 eV程度、好ましくは1200～1500 eV程度、イオン電流密度を、1～10 mA/cm²程度とすることが好ましい。

また、このときの基材Aの温度は、300℃以下の室温とすることが好ましく、50～200℃の範囲がより好ましく、さらに好ましくは50～100℃の範囲である。この温度範囲でMgOの成膜を行えば、MgO多結晶薄膜の表面アラサが2～3 nm程度に減少し、表面状態の良好な多結晶薄膜を形成することができる。

また、このようにスパッタビーム照射装置13を用いたスパッタリングを行えば、上記室温であっても、MgOを基板A上に、(110)面が垂直に強く立つようにMgOの粒子を配向させることができる。

このように、室温においても、MgO粒子の配向性の良好で、膜表面の表面アラサが少ない多結晶薄膜を形成できる理由としては、次のようなことが考えられる。

まず、通常のスパッタ法においては、上述のように成膜時に、ターゲットがプラズマ状態にされるため、真空容器内部はプラズマに満たされ、基板もプラズマ下におかれるため、薄膜の結晶性が悪くなる。よって、結晶性の良好な薄膜を得るために、成膜雰囲気を高温度、例えば400～600℃程度、あるいはそれ以上の温度に加熱しながら成膜することが常識的な知見である。このような高温度に加熱しつつ成膜することで一般的に結晶性の高い膜を得ていることは、成膜温度と結晶化との間に密接な関係が存在することを意味し、薄膜の製造分野において成膜温度が低い場合はアモルファス性に富む膜が生成し易いものと理解されている。

しかしながら、上記高温雰囲気下においてMgOの成膜を行うと、成膜面での結晶の粗大化がおこり、表面アラサが増大し、MgOの多結晶薄膜の表面状態が悪化してしまう。

そこで、本発明においては、イオン供給源として、スパッタビーム照射装置13を用い、プラズマがこの装置内において発生するようにして、基材Aがプラズマに当たらないような構成とした。よって、本発明のMgOの多結晶薄膜の形成方法においては、基材がプラズマの影響を受けることがないので、成膜雰囲気を室温として成膜を実施することができる。したがって、高温下で成膜されるものではないので、MgOの結晶粒子の粗大化がおこらず、結晶粒子の小さいものが堆積するので、表面アラサが低減され、より平坦な表面MgOの多結晶薄膜を形成することができる。

また、本発明のMgOの結晶薄膜の製造方法においては、スパッタビーム照射装置13を用いたものであるので、通常のスパッタ法（ 1.0×10^{-1} Pa程度）よりも、容器内の真空度を高めることができる。よって、MgOの結晶性、すなわち、（110）面を垂直に立たせることができるので、結晶配向性に優れたMgOの多結晶薄膜を形成することができる。

また、真空度を高め、基材Aがプラズマにさらされないことから、スパッタ率

すなわち、ターゲットに衝突する加速粒子（この場合は、正イオン）1個あたり何個の原子がスパッタされるかの割合が向上し、MgOの粒子を基材A上に良好に堆積させることができる。

このような製造方法により形成された、結晶配向性が良好で表面が平坦なMgOの多結晶薄膜は、プラズマディスプレイの絶縁層や、酸化物超電導体の中間層等として用いることができる。

例えば、上記多結晶膜あるいはアモルファスの基材上に形成されたMgOの多結晶薄膜上に、酸化物超電導体からなる酸化物超電導層を形成すれば、酸化物超電導体を得ることができる。

この酸化物超電導層を形成する方法としては、目的の酸化物超電導体と近似組成あるいは同一組成のターゲットを用い、酸素ガス雰囲気中などにおいてスパッタリングを行い、MgOの多結晶薄膜上に酸化物超電導層を形成する方法や、前記ターゲットにレーザービームを照射して構成粒子をえぐり出して蒸着するレーザー蒸着法などが挙げられる。

この酸化物超電導層を構成する酸化物超電導体は、 $Y_1Ba_1Cu_1O_{1-x}$ 、 $Y_1Ba_1Cu_1O_x$ 、 $Y_1Ba_1Cu_1O_{1-x}$ なる組成、あるいは $(Bi, Pb)_1Ca_1Sr_1Cu_1O_x$ 、 $(Bi, Pb)_1Ca_1Sr_1Cu_1O_{1-x}$ なる組成、あるいは、 $Tl_1Ba_1Ca_1Cu_1O_x$ 、 $Tl_1Ba_1Ca_1Cu_1O_{1-x}$ 、 $Tl_1Ba_1Ca_1Cu_1O_x$ なる組成などに代表される臨界温度の高い酸化物超電導体である。

本発明のMgOの多結晶薄膜においては、結晶配向性に優れ、表面アラサの少ない平坦なものであるので、この多結晶薄膜上に積層される酸化物超電導層においては、MgOの多結晶薄膜の配向性に整合するように、酸化物超電導体の結晶粒子が配向する。

次に、本発明を効果を以下の実験により調べた。

(実験例1)

図1に示す構成の装置を使用し、イオンビーム照射を伴うスパッタリングを行って、MgOの多結晶薄膜を成膜した。

図1に示す装置を収納した真空容器内を真空ポンプで真空引きして 2.0×10^{-4} Pa に減圧するとともに、真空容器内に $\text{Ar} + \text{O}_2$ のガスを Ar においては 8.0 sccm (0°C 1気圧 (1013 hPa) に換算したときの流量 が $8.0 \text{ cm}^3/\text{分}$ 、 O_2 ガスにおいては、 4.0 sccm (0°C 1気圧 (1013 hPa) に換算したときの流量 が $4.0 \text{ cm}^3/\text{分}$ の割合で供給した。

基材として、表面を鏡面加工した幅 10 mm 、厚さ 0.5 mm 、長さ数 m のハステロイ C276 テープを使用した。ターゲットは、 MgO からなる焼結体を用いた。そして、 Ar^+ イオンをイオンガンからターゲットに照射してスパッタした。このときの Ar^+ のイオンビームのエネルギーを 1200 eV 、イオン電流密度を $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ に設定した。

そして、基材ホルダ上の基材を一定速度で移動させながら基材テープ上に厚さ 1100 nm の MgO からなる多結晶薄膜を形成した。

なお、前記の成膜の際の温度は、 100°C にそれぞれ制御した。

得られた MgO の多結晶薄膜について $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた $\theta-2\theta$ 法による X 線回折試験を行った。

この $\theta-2\theta$ 法による X 線回折試験は、図3に示すような基材 A 上に形成された MgO の多結晶薄膜 B に、X 線を角度 θ で照射するとともに、入射 X 線を含む鉛直面において、入射 X 線に対して 2θ の角度の位置に X 線カウンター 25 を設置し、入射 X 線を含む鉛直面に対する水平角度 ϕ の値を適宜変更して、すなわち基材 A を図3において矢印に示すように回転させることにより得られる回折強さを測定するものである。

実施例の MgO の多結晶薄膜について、上記 X 線回折試験を実施し回折強さを測定した。この結果を図4に示す。

図4に示す結果より、 (220) 面におけるピークが認められ、 MgO の多結晶薄膜の (110) 面が基材表面に垂直に立って配向していると推定することができる。

さらに、このピークにおける (220) ロッキングカーブの積分強度を図5に示す。

図5のグラフより、 (220) 面のピークにおける幅が 3.4° と狭く、 $(22$

0) 面の向きが垂直にそろっていると推定できる。

よって、このMgOの多結晶薄膜の結晶配向性に優れたものであるといえる。

(実験例2)

次に、MgO膜の成膜時の基材の温度を変えた以外は、上記実験例1と同様に
して、MgOからなる多結晶薄膜を形成し、これらのMgOの多結晶薄膜におけ
る表面アラサを測定した。また、MgOの多結晶薄膜の結晶配向性を(220)
半価幅(ロッキングカーブ)により調べた。結果を表1に示す。

この結果から、基板の温度が300℃以下において、表面アラサが少ない(表
面アラサが10nm以下と小さい)良好な多結晶薄膜を形成することができるこ
とがわかる。また、基板の温度が0℃~200℃において、表面アラサが3nm
程度以下と小さい良好な多結晶薄膜を形成することができることがわかる。基板
の温度が0℃を越えて200℃未満の範囲において表面アラサが2nmから3nm
と小さい良好な多結晶薄膜を形成することができることがわかる。また、基板
温度が0℃以下においては、表面アラサが2nmから3nmと小さいが、(11
0)面の向きが揃っておらず、(110)面の配向性が悪いことがわかる。

「表1」

| 温度 | 表面アラサ | 結晶配向性 |
|------|---------|---------------------|
| | | (220) 半価幅(ロッキングカーブ) |
| 800℃ | 30~50nm | 10.0° |
| 500℃ | 20~30nm | 5.0° |
| 300℃ | 5~10nm | 3.5° |
| 200℃ | 3~5nm | 3.3° |
| 100℃ | 2~3nm | 3.4° |
| 50℃ | 2~3nm | 3.5° |
| 25℃ | 2~3nm | 3.8° |
| 0℃ | 2~3nm | 4.2° |
| -25℃ | 2~3nm | 5.0° |
| -50℃ | 2~3nm | 8.0° |

(実験例3)

次に、MgO膜の成膜時の真空容器内の雰囲気圧力（真空度）を変えた以外は、上記実験例1と同様にして、MgOからなる多結晶薄膜を形成し、これらのMgOの多結晶薄膜における表面アラサと結晶配向性を測定した。結果を表2に示す。

この結果から、MgO膜の成膜時の真空容器内の真空度が 3.0×10^{-1} Paを越えるとき、MgO膜の表面アラサ、結晶配向性ともに悪くなることがわかる。

これに対してMgO膜の成膜時の真空容器内を 3.0×10^{-1} Pa以下に減圧したとき、MgO膜の表面アラサ、結晶配向性がともに良くなることがわかる。

「表2」

真空容器内の雰囲気圧力 表面アラサ 結晶配向性

(220) ロッキングカーブ(半価幅)

| | | | |
|----------------------|----|---------|------|
| 5.0×10^{-1} | Pa | 5~10 nm | 8.5° |
| 4.0×10^{-1} | Pa | 3~5 nm | 4.0° |
| 3.0×10^{-1} | Pa | 2~3 nm | 3.4° |
| 2.0×10^{-1} | Pa | 2~3 nm | 3.2° |
| 1.0×10^{-1} | Pa | 2~3 nm | 3.5° |

(実験例4)

次に、図1に示す構成の装置を使用し、イオンビーム照射を伴うスパッタリングを行って、MgOの多結晶薄膜を成膜する際、イオンビームのエネルギーを変えた以外は、上記実験例1と同様にして、MgOからなる多結晶薄膜を形成し、これらのMgOの多結晶薄膜における表面アラサと結晶配向性を測定した。結果を表3に示す。

この結果から、MgO膜の成膜時のイオンビームのエネルギーが2000 eVを越えるとき、MgOの多結晶薄膜の表面アラサと結晶配向性が悪いことがわかる。

これに対しMgO膜の成膜時のイオンビームのエネルギーを1000 eV~2000 eVにしたとき、MgOの多結晶薄膜の表面アラサと結晶配向性が良好であることがわかる。また、MgO膜の成膜時のイオンビームのエネルギーを10

00 eV ~ 1600 eVにしたとき、MgOの多結晶薄膜の表面アラサが良好で、結晶配向性を4.0°以下にできることがわかる。MgO膜の成膜時のイオンビームのエネルギーを1200 eV ~ 1500 eVにしたとき、MgOの多結晶薄膜の結晶配向性を3.5°以下にできることがわかる。

「表3」

| イオンビームエネルギー | | 表面アラサ | 結晶配向性 | |
|-------------|----|-----------|----------------|--|
| | | | (220) ロッキングカーブ | |
| 2500 | eV | 5 ~ 10 nm | 8.0° | |
| 2000 | eV | 3 ~ 5 nm | 5.0° | |
| 1600 | eV | 2 ~ 3 nm | 4.0° | |
| 1500 | eV | 2 ~ 3 nm | 3.2° | |
| 1400 | eV | 2 ~ 3 nm | 3.3° | |
| 1300 | eV | 2 ~ 3 nm | 3.4° | |
| 1200 | eV | 2 ~ 3 nm | 3.4° | |
| 1000 | eV | 3 ~ 5 nm | 4.0° | |
| 900 | eV | 3 ~ 5 nm | 5.0° | |
| 800 | eV | 5 ~ 10 nm | 8.0° | |

14
請求の範囲

1. イオンビームをターゲットに照射して、このターゲットから構成粒子を叩き出し、この構成粒子を基材上に堆積させて薄膜を得るイオンビームスパッタ法を用いてMgOの多結晶薄膜を基材上に成膜することを特徴とするMgOの多結晶薄膜の製造方法。
2. 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気において上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
3. 上記基材の温度を300℃以下にして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
4. 上記基材の温度を0℃以上200℃以下にして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
5. 上記イオンビームのエネルギーを1000 eV～2000 eVにして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
6. 上記イオンビームのエネルギーを1200 eV～1500 eVにして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
7. 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気において上記基材の温度を300℃以下にして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
8. 上記イオンビームのエネルギーを1000 eV～2000 eV、上記基材の温度を300℃以下にして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
9. 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気において上記イオンビームのエネルギーを1000 eV～2000 eVにして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
10. 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気において上記イオンビームのエネルギーを1000 eV～2000 eV、かつ上記基材の温度を300℃以下にして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。
11. 3.0×10^{-1} Pa以下の減圧雰囲気において上記イオンビームのエネルギー

一を1200 eV～1500 eV、かつ上記基材の温度を0℃以上200℃以下にして上記成膜を行うことを特徴とする請求項1に記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。

12. 基板上に成膜されるMgOの多結晶薄膜の(110)面は上記基材表面に垂直に立って配向していることを特徴とする請求項2記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。

13. 基板上に成膜されるMgOの多結晶薄膜の表面粗さが2 nm～10 nmであることを特徴とする請求項3記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。

14. 基板上に成膜されるMgOの多結晶薄膜の表面粗さが2 nm～3 nmであることを特徴とする請求項4記載のMgOの多結晶薄膜の製造方法。

1/2

図 1

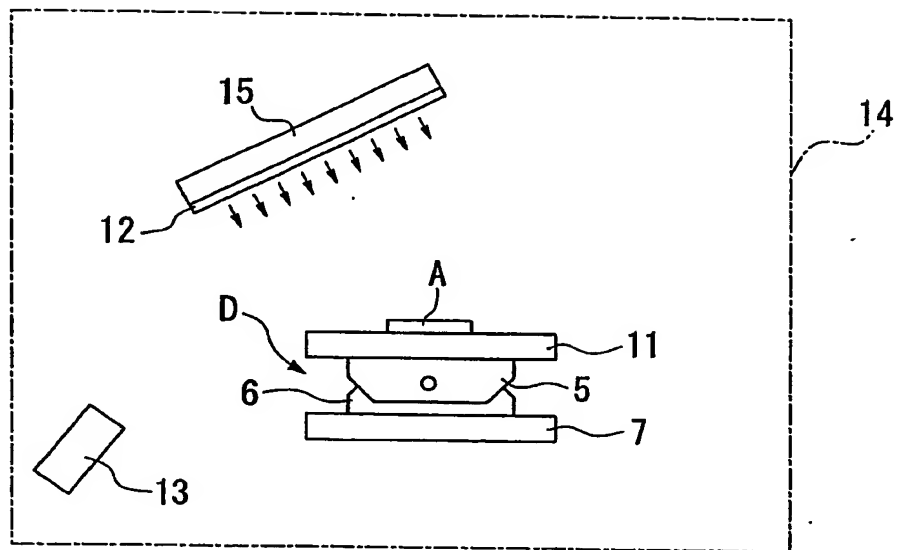


図 2

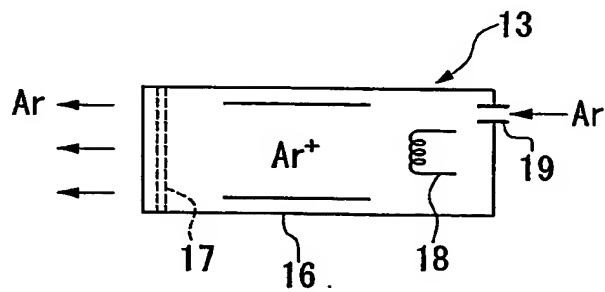
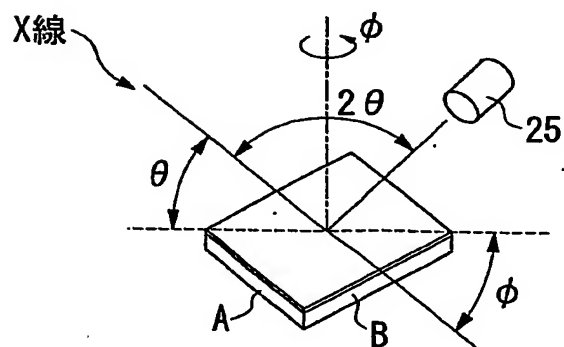


図 3



2/2

図 4

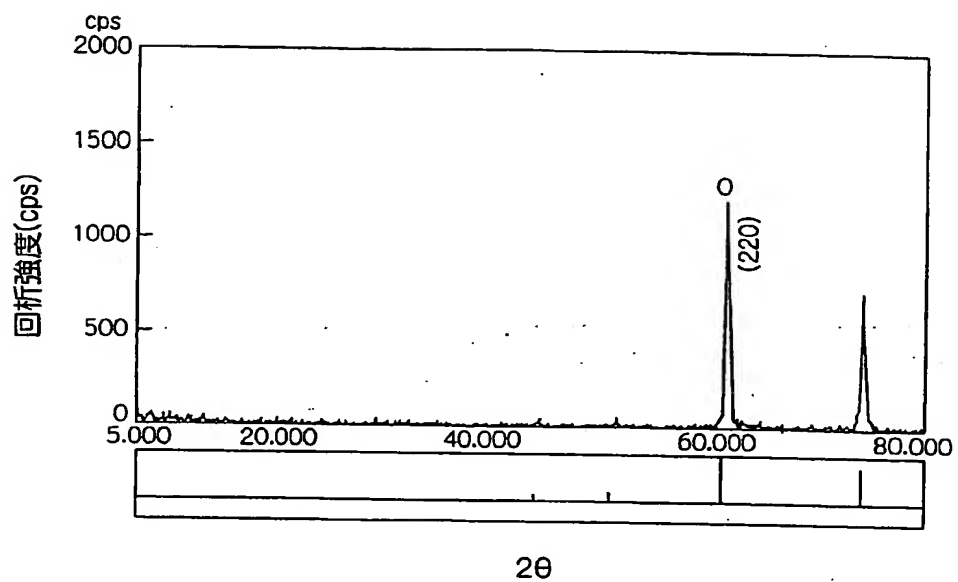
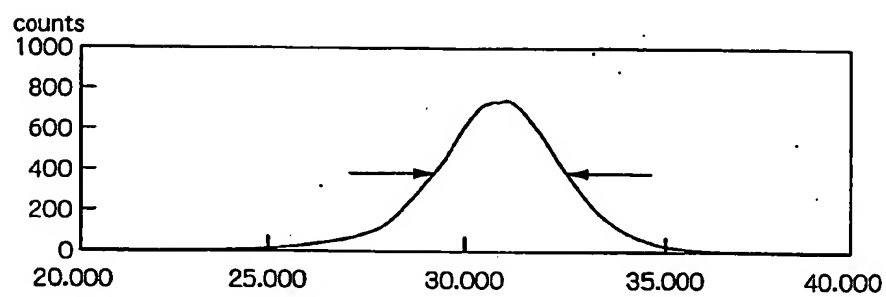


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C23C14/46, 14/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS [(IONBEAM [W] SPUTTERING) * (MGO+MAGNESIUM [W] OXIDE)] (in Japanese, English)
WPI/L [IC=C23C-014/46*MGO+IC=C23C-014/46*POLYCRYSTAL+MGO*POLYCRYSTAL]

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 6-145977, A (Fujikura Ltd.), 27 May, 1994 (27.05.94), Par. Nos. 7, 8 (Family: none) | 1 |
| Y | Masao DOUYAMA et al., "Zairyou Technology 9 Zairyo no Process Gijutsu [I]" 30 November, 1987 (30.11.87) Tokyo Daigaku Shuppan, pp.135-136,138 | 1 |
| A | EP, 0872579, A1 (Fujikura Ltd.), 21 October, 1998 (21.10.98), whole documents & JP, 10-231122, A (Fujikura Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98) whole documents & WO, 98/017846, A1 | 1-14 |
| A | JP, 10-121238, A (Fujikura Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Par. No.15, example 1 (Family: none) | 1-14 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2001 (08.05.01)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00911

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 10-91958, A (Kao Corporation), 10 April, 1998 (10.04.98), Claim 1 (Family: none) | 13,14 |
| EA | JP, 2000-99944, A (Hitachi, Ltd.), 07 April, 2000 (07.04.00), Par. Nos. 9,13,15 (Family: none) | 1-12 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/00911

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C23C14/46, 14/08

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C23C14/00-14/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JOIS [(イオンビームスパッタリング+イオンビームスパッタ+IONBEAM[W]SPUTTERING)*(MGO+酸化マグネシウム+MAGNESIUM[W]OXIDE)]
WPI/L [IC=C23C-014/46*MGO+IC=C23C-014/46*POLYCRYSTAL+MGO*POLYCRYSTAL]

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| Y | JP, 6-145977, A (株式会社フジクラ) 27. 5月. 1994 (27. 05. 94) 段落番号7, 8 (ファミリーなし) | 1 |
| Y | 堂山昌男、山本良一編「材料テクノロジー 9 材料のプロセス技術 [I]」30. 11月. 1987 (30. 11. 87) 東京大学出版 p. 135-136, 138 | 1 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
08. 05. 01

国際調査報告の発送日
15.05.01

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
瀬良 聡機



4G 9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | EP, 0872579, A1 (FUJIKURA, LTD.) 21. 10月. 1998 (21. 10. 98) whole documents & JP, 10-231122, A (株式会社フジクラ) 2. 9月. 1998 (02. 09. 98) 明細書全文&WO, 98/017846, A1 | 1-14 |
| A | JP, 10-121238, A (株式会社フジクラ) 12. 5月. 1998 (12. 05. 98) 段落番号15, 実施例1 (ファミリーなし) | 1-14 |
| A | JP, 10-91958, A (花王株式会社) 10. 4月. 1998 (10. 04. 98) 請求項1 (ファミリーなし) | 13, 14 |
| EA | JP, 2000-99944, A (株式会社日立製作所) 7. 4月. 2000 (07. 04. 00) 段落番号9, 13, 15 (ファミリーなし) | 1-12 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)